

This Page Is Inserted by IFW Operations
and is not a part of the Official Record

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images may include (but are not limited to):

- BLACK BORDERS
- TEXT CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- FADED TEXT
- ILLEGIBLE TEXT
- SKEWED/SLANTED IMAGES
- COLORED PHOTOS
- BLACK OR VERY BLACK AND WHITE DARK PHOTOS
- GRAY SCALE DOCUMENTS

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning documents *will not* correct images,
please do not report the images to the
Image Problem Mailbox.

⑪ 公表特許公報 (A)

平5-504122

⑫公表 平成5年(1993)7月1日

⑬Int.Cl. ⁵ C 04 B 35/00 35/46	識別記号 B J C	序内整理番号 8924-4G 8924-4G 7310-4G※	審査請求未請求 予備審査請求有	部門(区分) 3 (1)
--	---------------------	--	--------------------	-----------------

(全 11 頁)

⑬発明の名称 改良されたセラミック誘電体組成物および焼結性を改良する方法

⑭特 願 平3-504394
 ⑮⑯出 願 平3(1991)1月22日

⑭翻訳文提出日 平4(1992)8月27日
 ⑮国際出願 PCT/US91/00297

⑯国際公開番号 WO91/13041
 ⑰国際公開日 平3(1991)9月5日

優先権主張 ⑭1990年2月28日⑮米国(U S)⑯506,964

⑭発明者 バーグナ, ホラーショウ・エン アメリカ合衆国デラウェア州 19807, ウィルミントン, バイニアリーケ グレイン34

⑮出願人 イー・アイ・デュポン・ドゥ・アンド・カンパニー アメリカ合衆国デラウェア州 19898, ウィルミントン, マーケットヌムール・アンド・カンパニー トストリート1007

⑯代理人 弁理士 高木 千嘉 外2名

⑰指定期 A T(広域特許), A U, B B, B E(広域特許), B F(広域特許), B G, B J(広域特許), B R, C A, C F(広域特許), C G(広域特許), C H(広域特許), C M(広域特許), D E(広域特許), D K(広域特許), E S(広域特許), F I, F R(広域特許), G A(広域特許), G B(広域特許), G R(広域特許), H U, I T(広域特許), J P, K R, L K, L U(広域特許), M C, M G, M L(広域特許), M R(広域特許), M W, N L(広域特許), N O, P L, R O, S D, S E(広域特許), S N(広域特許), S U, T D(広域特許), T G(広域特許)

最終頁に続く

請求の範囲

1. 次の工程:

- (a) 焼結用融剤成分の先駆物質をセラミック粉末と混合し、それによって融剤成分の先駆物質が各々の粒子の上に均一なコーティングを形成するようにし：そして
- (b) 烘燥し、そして場合により被覆された粒子を焼却する、
- によってセラミック粉末の均一に被覆された粒子を含有するセラミック誘電体組成物の焼結性を向上させる方法。

2. セラミック粉末がYg, Ba, Pbのチタン酸塩またはその混合物を含有する請求項1記載の方法。

3. セラミック粉末がシリカ、ケイ酸塩またはその混合物を含有する請求項1記載の方法。

4. (a) 少なくとも1個のホウ素と1個の亞鉛の融剤成分の先駆物質の濃縮溶液をセラミック粉末に加え、この間隔をあらかじめ決めた範囲内に保持して、セラミック粉末粒子の表面からのイオンの溶解を妨げ： (b) 粉末の浸透限界より下で混合物を激しく搅拌し、粒子を融剤成分の先駆物質で均一に被覆し：そして

- (c) 烘燥し、そして場合により被覆された粒子を焼却する、

ことによって焼結用融剤をセラミック粉末粒子の表面

に均一に分布させる請求項2または3記載の方法。

5. 亜鉛の融剤成分の先駆物質が本質的に硝酸亜鉛、酢酸亜鉛、ギ酸亜鉛および塩化亜鉛であって場合により Ca, Ba, Sr, Mgまたはその混合物の先駆物質と混合したものからなる群から選ばれ：そしてホウ素の融剤成分の先駆物質が本質的にホウ酸アンモニウムおよび水溶性のホウ酸であって、場合により Si, Ge, Alまたはその混合物の先駆物質と混合したものからなる群から選ばれる請求項4記載の方法。

6. (a) ヒドロキシル化されたセラミック粉末を水と非混和性の有機溶剤中の少なくとも1個の亜鉛と1個のホウ素の融剤成分の先駆物質の浴液中に分散させ：

(b) 粒子を分離し、そして洗浄し：そして

(c) 烘燥させ、そして場合により被覆された粒子を焼却する、

ことによって焼結用融剤をセラミック粉末粒子の表面上に均一に分布させる請求項2または3記載の方法。

7. 先駆物質が本質的に亜鉛およびホウ素アルキルまたはアルコキシドの先駆物質であって、場合により Si, Ge, Alまたはその混合物またはCa, Ba, Sr, Mgまたはその混合物の先駆物質と混合したものからなる群より選ばれる請求項6記載の方法。

8. (a) セラミック粉末を水中に分散させ：

(b) 少なくとも1個の亜鉛と1個のホウ素の融剤成分

子に均一なコーティングが形成され：そして
(b) 粒子を乾燥し、そして場合により焼成する。
ことによって形成された、上記説明セラミック粉末組成物。

11. 次の工程：

(a) 少なくとも1個のホウ素と1個の亜鉛の融剤成分の先駆物質の濃縮浴液をセラミック粉末組成物に加えることによってセラミック粉末粒子の表面上にホウ酸亜鉛を含有する焼結用融剤を均一に分散させ、この間分離液のpHをあらかじめ決めた範囲内に保ってセラミック粉末粒子の表面からのイオンの溶解を防ぎ：

(b) 総合物を粉末の液性限界より下で激しく搅拌し、粉末粒子を融剤成分で被覆させ：そして

(c) 被覆された粒子を乾燥し、そして場合により焼成する。

によって被覆された請求項10記載の改良されたセラミック説電体粉末組成物。

12. 粒子の焼結と組成物の緻密化を達成するために約750~1150℃の範囲内で焼成される請求項10または11記載の改良されたセラミック説電体粉末組成物。

13. 次の工程：

(a) 少なくとも1個のホウ素と1個の亜鉛の融剤成分の先駆物質の濃縮浴液をセラミック粉末に加え、そ

(e) 有機媒質中に分散させた導電性電極材料の層を多数のグリーンテープの各々の層に施用し：

(f) 多数の電極を積層したグリーンテープを積層し、グリーンテープと電極材料の交互の層にした異成体を形成させ：そして

(g) 異成体を750℃~1150℃に加熱し、そこから有機媒質と有機結合剤を除去し、そして導電性電極材料と説電体を焼結する。

によって作られたホウ酸亜鉛をベースとする焼結用融剤のセラミック粉末粒子の上に均一な分布を有するものである、上記の積層セラミックデバイス。

15. 請求項1記載の方法によって作られた焼結用融剤の均一なコーティングを有するセラミック粉末の粒子であって、場合によりセラミック粉末の被覆されない粒子と導電性溶剤中で混合したものからなるスクリーン印刷しうる導電性組成物。

の先駆物質の水溶液を同時にまたは連続的のいずれかの調節された速度でその分散度に加え、この間分離液のpHを6.5~7.5の範囲内に、そして温度を50~70℃の範囲内に保持し：

- (c) セラミック粉末粒子を回収し、そして
- (d) 乾燥し、そして場合により被覆された粒子を焼成する。

ことによって焼結用融剤をセラミック粉末粒子の表面上に均一に分散させる請求項2または3記載の方法。

9. 亜鉛の融剤成分の先駆物質が本質的に酢酸亜鉛、ギ酸亜鉛および氯化亜鉛であって、場合によりCa、Ba、Sr、Rbまたはその混合物の先駆物質と混合したものからなる群から選ばれ：そしてホウ素の融剤成分の先駆物質が本質的にホウ酸アンモニウムおよび水溶性のホウ酸であって、場合によりSr、Ge、Alまたはその混合物の先駆物質と混合したものからなる群から選ばれる請求項8記載の方法。

10. 各々の粒子が焼結用融剤の均一なコーティングを有するセラミック粉末の粒子からなる改良された説電体セラミック粉末組成物であって、前記焼結用融剤が粉末の50重量%より少なく含有し、1/2~5/1のZnO対B₂O₃のモル比を有するホウ酸亜鉛から主としてなり、そして次の工程：

- (a) 烧結用融剤成分の先駆物質をセラミック粉末と混合し、これによって融剤成分の先駆物質が各々の粒

の間pHをあらかじめ決めた範囲内に保って、セラミック粉末粒子の表面からのイオンの溶解を防ぎ：

- (b) 総合物を粉末の液性限界より下で激しく搅拌し、粒子を融剤成分の先駆物質で被覆させ：そして

- (c) 被覆された粒子を乾燥し、そして場合により焼成する。

によってセラミック粉末粒子の表面上にホウ酸亜鉛をベースとする焼結用融剤の均一な分布を有する焼結性セラミック説電体粉末組成物。

11. 導電性電極材とセラミック説電体配合物の層の異成体からなる改良された積層セラミックデバイスであって、前記デバイスが次の工程：

- (a) 烧結用融剤成分の先駆物質をセラミック粉末と混合し、これによって融剤成分の先駆物質が各々の粒子上に均一なコーティングを形成させ：

- (b) 乾燥し、そして場合により被覆された粒子を焼成し、

- (c) 結合剤ポリマーと導電性溶剤の浴液中のセラミック粉末の被覆された粒子の分散液を場合によりセラミック粉末の被覆されない粒子と混合してキャスティングし、テープキャスティング組成物を形成させ：

- (d) テープキャスティング組成物の層を可溶性基は上に引き、キーストレンを加熱し、そこから導電性の浴液を除去して、グリーンテープを形成させ：

発明の名稱

改良されたセラミック誘電体組成物
および焼結性を改良する方法

発明の背景

本発明は、電子装置用の複層セラミック構造物を製造するための改良されたセラミック組成物に関するもので、さらに詳述には、焼結用融剤、特にホウ酸亜鉛をベースとする融剤を組成物全般にわたって均一に分布するように改良することによって低温の焼成温度におけるこのような組成物の焼結性を改良する方法、すなわち向上させる方法に関するものである。

複層セラミックコンデンサー (multilayer ceramic capacitors) (MLC's) はその高い体積効率と小さな形状のためにセラミックコンデンサーの最も広く使用された形態である。

これらのコンデンサーは酸化雰囲気中で 1200~1400°C の範囲の温度においてセラミック誘電体配合物と導電性電極材料とを共焼成すること、すなわち焼結することによって典型的に製造される。しかしながら、これらの条件下的焼成は、高融点を持つ電極材料、高温での良好な抗酸化性、誘電体の熱成温度における焼結性、および焼結温度において誘電体と相互に作用しうる融剤の傾向を必要とする。これらの必要条件は通常電極材料の選択を

述している。

米国特許 4,879,261 は複層電極を有する多層基板を作るのに用いられるホウ酸亜鉛のフリットを有する二酸化ケイ素をベースとする低い誘電率組成物を記述している。基体は、能動電子部品、例えば集積回路に取付けるために使用することができる。

ホウ酸亜鉛が多数の全無酸化物の混合物中の成分であるガラス組成物は従来の技術文献に記載されているが、モノリシックの電子部品を形成するために焼結する前にセラミック粒子をコーティングすることは示されていない。

米国特許 4,610,968 と米国特許 4,610,791 はコンデンサーの成形加工において電極材料として低金属性の使用を可能にする充分な低温で焼結することができるセラミック誘電体組成物を記述している。誘電体組成物は米国特許 4,526,396 に記載されているボールミル粉砕方法で製造される。

セラミック粉末への融剤の添加は、焼結された誘電体の誘電特性を低下させ、例えば、より低い K の、より低い機械的強度および所望より高い誘電損失率を与える傾向を有する。従って焼結性を増加させるのにナノミクロンのセラミック粉末が使用され、燃融添加剤量を最適にするようになれる。融剤の粒度は非常に小さく、すなわちセラミック粉末の大きさよりもるかに小さくすべきである。進んだ誘電体配合物においては、セラミック粉末

と金属性のヨウとパラジウムまたは白金、パラジウムまたは金の合金に相溶する。

セラミック配合物は多層構造物中でセラミックと共焼成する導電体の融点よりも低い温度、例えば 70% 銀 / 30% パラジウム合金の場合約 1150°C 以下、および銀の場合 1033°C 以下の温度で緻密な気密体に焼結されなければならない。また銀の場合に、焼結工程の間に導電体を酸化から防ぐために非酸化性雰囲気中で組成物を焼成しなければならない。1150°C 以下の温度で焼結せらる場合に、緻密で気密な導電体を実現するため、融剤をセラミック誘電体配合物に添加することができる。例えば、米国特許 4,640,905 は、例えば銀 / パラジウム導電体を有する MLC's に使用するために、マンガンがドーピングされたホウ酸亜鉛融剤と高純度銀 (K) を持つチタン酸バリウムをベースとする低温焼成のセラミックとを記述している。

USSR 特許 692,310 は低い焼結温度で高周波コンデンサーを製造するのに使用する、チタン酸バリウムをベースとするセラミックの焼結された「ケーキ」中のホウ酸亜鉛の 3~5 重量 % の存在を記述している。コンデンサーは酸化性雰囲気中の圧力成形と 1020~1080°C で焼成することによって製造される。

米国特許 4,845,062 は導電電極を持つ MLC's 中でチタン酸マグネシウムをベースとするセラミックのための焼結助剤として用いられるホウ酸亜鉛のフリット (frit) を記述

している。粒度は、実質的に 1 ミクロン以下であり、ミクロンの 1/10 水準の融剤粒度を必要とする。一般に粒度が 1 ミクロンより可なり小さい融剤の組成物の粉末を作ることは困難である。これはガラス状物質を微粉砕してナノミクロンの粒子を生成させることの困難に加えこのような粒子がより大きい粒子へ凝集する傾向があるためである。従って、従来の技術において記述された融剤は約 1 ミクロンかそれより大きな粒度を持つ傾向がある。たとえ融剤がより小さい粒度で作ることができたとしても、非常に細かい粒子がポリマーと溶剤の懸濁液中で凝集し易い傾向のために、セラミック粉末の粒子の間に融剤粒子の均一な分布を実現させることは不可能でありえよう。

この低温焼成誘電体中の融剤の均一な分布を実現することの困難さは、セラミック粒子を特殊なデポジション技術により融剤で被覆させた本発明によって解決され、そして一般にこのニーティング方法はコーティング工程の間に粉末粒子の表面からイオンが過度に除去されることなく種々のセラミック粉末に適用することができるのである。

発明の要約

本発明は改良された低温焼成セラミック粉末組成物、および次の工程：

- (a) 焼結用融剤の成分の元起物質をセラミック粉末と混合し、それによって融剤成分の元起物質で各々の粒子の上に均一なコーティングを形成させ；そして

本発明を実施するための第2のコーティング方法は表面加水分解方法であって次の工程：

(a) ヒドロキシル化されたセラミック粉末を水と非活性ガスの有機溶剤中の少なくとも1個の亞鉛と1個のホウ素の触剤成分の混合物に均一に分散させ、この間隙をあらかじめ決めた範囲内に維持して、セラミック粉末粒子の表面からのイオンの溶解を妨げ；

(b) 粉末の液性限界以下で混合物を強しく搅拌して粒子を触剤成分の表面に均一に被覆し；そして

(c) 乾燥し、そして場合により均一に被覆された粒子を環境する。

によって被覆用触剤を均一にセラミック粉末粒子の表面上に分布させることからなる。

本発明を実施するための第3のコーティング方法は表面被覆方法であって次の工程：

(a) セラミック粉末を水中に分散させ；

(b) 少なくとも1個のアスパラギン酸と1個のホウ素の触剤成分の表面被覆質の水溶液を同時にまたは連続的にいすれかの濃度された速度で水性分散液に加え、この間隙のpHを6.5～7.5の範囲内に、そして温度を50～70℃の範囲内に維持し；

(c) セラミック粉末粒子を回収し；そして

(d) 乾燥し、場合により均一に被覆された粒子を環境する。

によって被覆用触剤を均一にセラミック粉末粒子の表面上に分布させることからなる。

(b) 乾燥し、そして場合により均一に被覆された粒子を環境する。

による触剤でセラミック粉末粒子の表面を均一にコーティングすることによって焼結用触剤、特にホウ酸亜鉛をベースとする触剤の組成物全般にわたっての分布を改良する、低温の焼成温度におけるこのような組成物の焼結性を向上させる方法に関する。

本発明を実施する1つのコーティング方法は焼結用触剤をセラミック粉末粒子の表面に次の工程：

(a) 少なくとも1個のホウ素と1個のアスパラギン酸の触剤成分の表面被覆質の濃縮溶液をセラミック粉末に加え、この間隙をあらかじめ決めた範囲内に維持して、セラミック粉末粒子の表面からのイオンの溶解を妨げ；

(b) 粉末の液性限界以下で混合物を強しく搅拌して粒子を触剤成分の表面に均一に被覆し；そして

(c) 乾燥し、そして場合により均一に被覆された粒子を環境する。

によって均一に分布させることからなる粉末の液性限界(liquid limit)以下で配合することにある。

液性限界とは液体とプラスチック状態の間の落きに規定された境界におけるセラミック粒子を含有する粉末の重量%で示す水分含量を表す。ASTM標準D4318-84は土壤に関する、液性限界の測定試験法をより詳細に記述しており、その教示は粉末に関する参考としてここに組み入れる。

本発明の方法から生成するセラミック誘電体組成物は実質的に改良されており、そして各々の粒子が均一性を持つが必ずしも連続することを要しない焼結用触剤のコーティングを持つセラミック酸化物の粒子からなり、ここで前記焼結用触剤は主として粉末の約50重量%より少ない量のホウ酸亜鉛からなり、そして1/2～5/1の3:0:1に体するZnOのモル比を持つ。

さらに本発明は低温の焼成温度における緻密化したセラミック誘電体の生成を指向する。改良されたセラミック誘電体粉末組成物は750℃～1150℃までのようない温度で焼成され、粒子の焼結と組成物の緻密化を実現することができる。改良されたセラミック誘電体組成物は米国特許4,640,905に詳述に記述されているように接着セラミック構造物の下流部門での加工工程で有用であり、この教示は参照により、ここに組み入れる。そしてその工程は上述のコーティング方法のいすれかによって作られ、場合により未被覆のセラミック粒子と結合剤ポリマーおよび揮発性溶剤中に混含された未焼結の被覆された誘電体の分散液をキャスティングすることでまず形成されるテープキャスティング組成物を包含している。2番目に、グリーンテープは、テープキャスティング組成物の墨層を可塑性基材、例えば鋼ベルトまたはポリマーフィルム上に置き、そのキャスト層を加熱し、そこから揮発性溶剤を除去することで作られる。從って改良された電気的性能を示す耐久性があり、良好に焼結された複数の

バイスは、次の工程：

(a) 有機質中に分散させた誘電性基材材料層を多数のグリーンテープの層の各々に適用し；

(b) 多数の電極を複数したグリーンテープを複数し、グリーンテープと電極材料の交互の層の集成体を形成し；

(c) 集成体を750～1150℃に加熱し、そこから有機質と有機結合剤を除去し、そして導電性基材と誘電体を焼結させる、

ことにより製造される。

YLC'sを組立てるのはかの方法は上述のコーティング方法のいすれかで作り、場合によりその未被覆粒子と揮発性溶剤中で混合した、未焼結の被覆された誘電体粉末を分散させて厚膜ペーストを形成させることを含む。スクリーン印刷方法を用いて誘電体および金属層構造が設計される。そして誘電体と金属との層構造、および第2の電極層を包含する集成体は共焼成される。

発明の詳細な説明

本発明が使用するセラミック誘電体粉末は0.10ミクロン～5ミクロンまでの平均の粒度を有する。最良の結果は、未焼結粉末の粒度が0.2～1.5ミクロンの範囲にある場合に認められる。

平均の粒度が0.1ミクロン以下である場合、粒子の分散は問題を生じ、これはこのような粒子の凝集し易い傾向が所望の誘電特性を有する均一で緻密なセラミック誘

電体を得ることを容易困難にしているためである。過剰なセラミック粉末粒子、すなわち、本発明の組成物のための基体は広い範囲の表面積とK値を有する。12を有する高いK値を持つセラミック粉末はFig. 3a, 3bのチタン酸などその混合物から選ばれたセラミック酸化物、特にチタン酸バリウムおよびチタン酸鉄をベースとする組成物を含む。チタン酸鐵、例えばチタン酸バリウムは結晶構造の中にまたは粒子の中にはかのある種の金属酸化物、例えばジルコニウム、ネオジム、ニオブおよび亞鉄の酸化物を含むすることができる。これは従来技術で理解されるところである。12またはより少ない低いK値を持つセラミック粉末はシリカ、ケイ酸等およびその混合物、例えばコーディニライト、ムライトおよびアノナイトから選ばれたセラミック酸化物からなる。

本発明の実施において、セラミック粉末粒子は主としてホウ酸亞鉄をベースとする焼結用融剤の蒸留で被覆されている。ここで使用されている「主として」という用語はガラス製造実験に従って、 $3:0$ の33モル%までを SiO_2 、 GeO_2 、 Al_2O_3 またはその混合物で置換することができ、 ZnO の33モル%までをアルカリ土類金属またはその混合物で置換できることを示している。 $\text{ZnO}/\text{B}_2\text{O}_3$ のモル比は $1/2 \sim 5/1$ の範囲内にあり、典型的には高いKの基体をコーティングするために $2/1 \sim 3/1$ であり、そして低いKの基体をコーティングするためには $0.65/1 \sim 3/1$ である。

セラミック粉末粒子の表面上に焼結用融剤を均一に分布させる工程は、

- (a) 焼結用融剤成分の先駆物質をセラミック粉末と混合し、それによって融剤成分の先駆物質が各々の粒子上に、均一なコーティングを形成するようにし；そして
- (b) 被覆された粒子を乾燥し、そして場合により焼成する、

ことからなる。

次のコーティング方法は微粒子状のセラミック基体からのイオンの水性抽出ができるだけ少なくしながら本発明を実施するように企画されたものである。

セラミック粉末粒子をコーティングする、すなわち粉末の液性限界以下で配合する最初の方法は、ホウ素、亞鉄の先駆物質、そして場合によりほかの成分、Mの先駆物質（ここでMはSi、Ge、Al、アルカリ土類金属およびその混合物でありうる）の濃縮浴液をセラミック粉末にましく浸けし、すなわらアジテーション浴はしながら遅い速度で添加することに基づいており、これは粒子の表面上での融剤の均一な分布が、浴液を形成するのに用いられた先駆物質のビヒクル浴剤、すなわち水を蒸発する前に実現できるようにするためである。添加速度の適当な調節によって常に粉末の液性限界に達することなく添加を終了させることができ、かくして最小の量の浴液を使用することを保証している。

実施された誘電体の誘電特性を低下させる融剤の導入のために、最小量の融剤成分を用いて所望の低温の融結性を達成させることができましい。基体の性質および所望の融結特性によって、融剤成分は被覆された粉末の約0.1～50重量%を占めることができる。高いKの粉末として、最も結果は融剤成分が約0.15～3重量%の量で存在するとき得られる。被覆されたセラミック誘電体中の所望の融剤のシペルは融剤コーティングの既知量を有する被覆されない粒子と被覆された粉末粒子を適切な比率で一緒に混合し、そして得られた混合物を焼結することによって得らることができる。融剤コーティングは金属等基体成分の融点より下の温度で焼結することができ、そして過度な気泡構造を持つセラミック誘電体を生成する被覆された粒子を得るために必要であるより厚くすべきではない。被覆された組成物の表面積は薄い融剤コーティングを適用する前の基体の表面積と類似している。

セラミック粉末粒子の上に焼結用融剤を均一に分布させる方法は、本発明によって開発されたものであり、これは粒子の表面からかなりのイオンを除去することなく種々のセラミック粒子に融剤コーティングを適用することを可能にするものである。通常、イオン除去は水性浴解によって起こり、そして多くのセラミック誘電体、例えばチタン酸バリウムの場合には、例えば粉末粒子からのイオンの部分的溶解とその結果、生ずる基体の不均化反応を防ぐためにまず粉末と接触する水分量を最小に抑えることが必要とするがためにこれは望ましくないことである。

液性限界は、液体と固性状態との間の任意に定義した境界におけるセラミック粒子を含有する粉末の重量%で示す水含有量として規定される。ASTM標準規格D4318-34は土壤に適用して液性限界の標準的試験方法を詳細に記述しており、粉末に関する參照により教示をここに組み入れる。浴剤としての水および誘電体のセラミック粉末、例えばチタン酸バリウムの場合には、例えば粉末粒子からのイオンの部分的溶解とその結果、生ずる基体の不均化反応を防ぐためにまず粉末と接觸する水分量を最小に抑えることが必要である。

このコーティング工程で有用な好みしい先駆物質は 600°C 以下で揮発性物質と不揮発性の融剤成分に分解する高さに水溶性の塩である。例えば硝酸亞鉄は 500°C で分解し、酸化亞鉄の残留物を生ずる。塩がより溶け易い程、粉末に添加する必要な水は少ない。ほかの亞鉄塩としては酢酸亞鉄、ギ酸亞鉄および氷酸亞鉄をあげることができる。しかしながら、塩化亞鉄は残留の塩化物によってセラミック誘電体特性に無い影響がひき起こされるかもしれない。

ホウ素に対する先駆物質としてはホウ酸アンモニウムと水溶性のホウ酸が含まれる。ホウ酸アンモニウムは分解によって酸化窒素と水を生成する。

セラミック粒子表面上への亞鉄とホウ素の先駆物質の均一な分布は、先駆物質の浴液をましくかきまぜられた、

はCa、Ba、Sr、Mgまたはその混合物である)の先駆物質と混合したもの用いて練り返す。

②は使用された基体の性質に応じてその決められた範囲に調節され、そして先駆物質の粒度の範囲の間、この範囲内に維持される。③を維持することが粉末粒子の表面から過度のイオンの逸出を防ぐこととなるのが見出された。例えば、チタン酸バリウムの場合に②を調節し、8.5~9.0の間に保つように維持するのが適当。これらの操作の間に粒子表面のまわりの液膜の③はほとんど変化しないレベルまで変化するかもしれない。例えば、酸性の硝酸亜鉛浴液のチタン酸バリウムへの添加は③を下げ、いくらかのバリウムの析出を引き起こすかもしれない。③を望ましいレベルに保つには塩アンモニアの液滴を過剰の③レベルに戻るまで加える。もしも③が先駆物質の浴液の添加により好ましくないレベルまで上昇するようなことが起これば、酸を滴下して過剰の③に戻すこともできる。

一旦、先駆物質の混合が終了すれば、粉末を搅拌しながら、通常乾燥空気または窒素気流下に残り残留在する水分の蒸発を促進させる。この段階で粉末試料をボウルの異なる部分から取り出し、水分と先駆物質の物質が均一に分布しているかどうかを確かめるために分析する。

試料中の水分の量は真空オープン中で恒量になるまで試料の既知量を乾燥させて測定される。元素分析は高周

すなわち搅拌されたセラミック粉末に徐々に加えられることにより実現することができる。新しい液体は容器中の粉末粒子の凝集を防ぐ。いろいろなタイプの市販のミキサー、例えばV-ブレンダー、垂直スクリューおよびリボンブレンダー、そして市販の食品加工装置、例えばRobot-coupe Model R-2を適度のアシテーションを行うのに使用することができる。

Robot-coupe Model R-2を用いる典型的な例では、ボウルに所定量の粉末を入れ、乾燥空気または窒素でバージする。ボウルに蓋をし、高速で搅拌しながら、乾燥空気または窒素雰囲気に保ちつつホウ素の先駆物質の濃縮浴液、場合により他の成分M(ここでMはSi、Ge、Alまたはその混合物である)の先駆物質と混合したものが調整された速度で、粉末の水分含量を活性限界より下であるように保ちながら添加される。このようにして浴液はボウルを決して「溢れる」ことなく、そしてホウ素の先駆物質を粒子の表面上に均一に分布する。ビヒクル浴液を蒸発させるにつれ、より多くの浴液を徐々にボウルに加え、かくして粒子の表面上の先駆物質の量を増加させる。添加の過度に早い速度または不充分な搅拌は浴液をひき起こし、粒子の表面から乾燥して失われる傾向となり、先駆物質をセラミック粉末内に不均一に分布させる原因となる。

一旦、ホウ素の先駆物質の添加が終了したならば操作を最初の先駆物質、場合によりほかの成分M(ここでM

波誘導結合プラズマ分析器(ICP)を用いて原子発光分光分析法(AES)によって得られる。

つぎに混合ボウルから取出して、乾燥された粉末試料を分析し、融剤成分の先駆物質がセラミック粒子の表面に均一に分布しているかどうかが測定される。被覆されたセラミック粒子の表面を標準的な方法、例えばX線光電子分光分析法(XPSまたはESCA)第2次イオン質量分析法(SIMS)およびイオン散乱光分析法(ISS)で分析する。これらの方針は粒子の周辺薄層のみに効果であり、従って表面の分析を構成するが粒子の内部部分の分析を構成するものではない。先駆物質のはかの成分、例えば四ホウ酸アンモニウム(Azirconium tetraborate)の場合でのNb⁺および硝酸亜鉛の場合のNO₃⁻は試料を空气中で400~600℃で1または2時間、加熱することによって分解され、そして揮発化され、粉末粒子上に均一なコーティングとしての所望の融剤組成物を生成する。

得られた生成物はセラミック粒子の表面上に均一に分布した所要のモル比でZnO/B₂O₃またはZnO/NO₃/B₂O₃を有する乾燥セラミック粉末である。

セラミック粉末の粒子をコーティングするための第2の方法、すなわち表面加水分解は、セラミック粉末粒子の表面で亜鉛およびホウ素アルキルまたはアルコキシドの先駆物質および場合により他の成分の先駆物質M(ここでMはSi、Ge、Al、アルカリ土類金属またはその混合物である)の選択的加水分解に基づくものである、無水

の成分の先駆物質が溶解する水に溶けない有機浴液中にセラミック粉末を分散させる。セラミック粉末粒子の表面は通常ヒドロキシル化され、従って成分の先駆物質の加水分解がセラミック粒子の表面上で行われる。

セラミック粒子の表面が充分にヒドロキシル化されない、すなわち表面上のヒドロキシル基の数が加えられた成分の先駆物質の所要量を定量的に加水分解するのに十分でない場合に、セラミック粒子は水で前処理される。粉末を有機浴液中でスラリー化する前にこれを終了させるために、成分の先駆物質の所要量を加水分解するように計算された水の量を粒子の表面上に均一層の形態で加える。セラミック粒子の表面上における水の均一な分布は、例えば水の所要量が粒子の表面に吸着されるまで乾燥粒子を水蒸気雰囲気に曝すことによって達成することができる。粒子の表面をあらかじめ灰められた水の量で均一にカバーするもう一つの方法は、混合槽中で混合粉末を搅拌し、徐々に水を加え、添加が終了したら水処理した粉末を迅速に静じ込めて水蒸気を防ぐことである。別法として、粉末を運動化し、水蒸気にさらすことによって乾燥粒子を水で処理することもできる。セラミック粉末粒子の表面上に水の均一層の生成をもたらすいかなる方法も本発明の目的を達成するのに使用することができる。

一旦、セラミック粉末が粒子を均一にコーティングするのに充分なヒドロキシル基または水分を含有している

のが分かれ、これを水に不溶である有機化合物中の成分の先駆物質の溶液においてスラリー化させることができ。加水分解はヒドロキシル基または水分との無水の先駆物質の反応によって起こり、そしてヒドロキシル基または水分がセラミック粒子の表面上に存在し、大部分の有機化合物中に存在しないので、成分の先駆物質の分解は粒子の表面上において行われる。充分な接触時間によって成分の先駆物質を加水分解することが可能となり、そして加水分解が終了したとき、セラミック粒子を有機溶剤から遠心、遠心分離または傾斜によって分離し、溶剤で洗浄し、残留在する加水分解の副生成物、例えば低沸点アルコールおよび水を除去する。つぎに粉末を空気または真空オーブン中で乾燥し、熱処理をして先駆物質を分解し、そして粒子表面上にZnO/3:0₃またはZnO/10/3:0₃コーティングを形成させる。400~600℃の範囲内の温度で1~2時間、焼成された粒子を焼成することは随意である。

セラミック粉末の粒子をコーティングする第3の方法、すなわち表面の核形成は水中および亞鉛とホウ素の水溶液中に分散させることに基づいており、そして場合によりはかの成分の先駆物質を同様に、または連続的にのいずれかで、すなわち予定した順序で固められた速度で、一定温度、すなわち50~70℃の範囲内で、そしてpHを6.5~7.5の範囲内で加えることによる。液性限界より下の方法での配合物中の同様な先駆物質はこの表面核形成

方法においても有用である。セラミック粒子の表面上に存在する亞鉛とホウ素および他の物質M（ここでMはSi、Ge、Al、アルカリ土類金属またはその混合物であることができる）のプレカーナーの核形成を促進するために最適のpHと温度が設定される。この方法に含まれる要素は、先駆物質のタイプ、濃度、先駆物質の添加速度：特定の表面積およびセラミック粒子の表面の性質；そして水性スラリーの濃度、温度およびpHである。この方法は水に作用されない、例えば、ケイ酸塩のようなセラミック基体粉末に最も好適である。例えば、チタン酸バリウムのようなイオン性成分の溶解に敏感である基体の場合には、これを使用することはできるが好ましくはない。水で溶解するいかなる基体イオンもシステム内に残留していることは重要である。これを解決する1つの方法は水生層の蒸発、例えばセラミック誘電体の近似な化学量論を保持する凍結または噴霧乾燥によって処理されたセラミック粒子を回収することである。400~600℃の範囲内の温度で1~2時間の最終的な焼成段階も随意である。

最後に、気相コーティング方法もまた満足すべき結果で使用することができる。この方法において、亞鉛とホウ素および場合によりはかの融剤成分M（ここでMはSi、Ge、Al、アルカリ土類金属またはその混合物である）の有機化合物は揮発化され、セラミック誘電体粒子の表面と接触するようにされる。アルカリまたはアルコキ

シドは好適な有機化合物である。粒子床は400~600℃の範囲内の温度に加熱され、有機の先駆物質は分解し、反応して粒子上に融剤の表面コーティングを形成する。

本発明の工程から生ずるセラミック誘電体組成物は本質的に改良され、そして主としてホウ酸亜鉛が粉末の重量で50%より少なく、1/2~5/1のZnO/3:0₃のモル比を持つ量からなる焼成用融剤の均一なコーティングを各々が有するセラミック酸化物の粒子からなるものである。さらに本発明は低温の完成温度において緻密化したセラミック誘電体を形成させることを指向する。改良されたセラミック誘電体粉末組成物は750℃から1150℃までのようない温で完成され、粒子の焼成と組成物の緻密化を達成することができる。

改良された電気的性能を示す持久性で良好に焼成された複層デバイスは改良されたセラミック粉末組成物、すなわち本発明の工程で作られた組成物は次の工程：

- 焼成用融剤成分の先駆物質をセラミック粉末と混合し、これによって融剤の先駆物質が各々の粒子上に均一なコーティングを形成し；そして
- 乾燥し、そして場合により反復された粒子を焼成し；
- 結合剤ポリマーの溶液と揮発性溶剤の溶液中のセラミック粉末の反復された粒子の分散液を場合によりセラミック粉末の反復されないセラミック粒子と混合してキャスティングし、テープキャスティング組成物を

形成させ：

- テープキャスティング組成物の薄層を可塑性基体上におき、そしてキャスト層を加熱し、そこから揮発性の溶剤を除去してグリーンテープを形成させ；
- 有機膜中に分散させた導電性電極材料の層を多層のグリーンテープの各々の層に施用し；
- 多層の電極を重層したグリーンテープを重層し、グリーンテープと電極材料の交互の層とした集成体を形成し；そして
- 集成体を750~1150℃に加熱し、そこから有機膜と有機結合剤を除去し、そして導電性電極材料と誘電体を接合せらる。

複層セラミックコンデンサーVLC'sを組立ててもう1つの方法は上述のコーティング方法のいずれかで作られた未焼成の反復された誘電体粉末粒子を場合により反復されない粒子と混合し、揮発性溶剤中で分散させることによって厚膜ペーストを形成させることを包含する。米国特許4,640,905により詳細に記述されたように（この教示を参考によりここに組み入れる）、スクリーン印刷技術を用いることによって、誘電体と金属層構造が設計されている。誘電体と金属層構造および第2電極層を含む集成体は共焼成される。次の実施例は本発明を説明するのに役立つものであるが本発明の範囲を限定するもので

はない。

実験例 1

本実験例は表面加水分解法によるホウ酸亜鉛で被覆されたチタン酸バリウム粉末組成物の製造法およびIECにおける低い焼成温度の誘電体セラミックとしてのその特性を説明するものである。

DEZ (Texas Alkyls, Inc. 社から得られたトルエン中の11.2%のジニチル亜鉛)とTEB(Aldrich Chemical Co. 社から得られたホウ酸トリエチル、純度番号、T5.930-7)のトルエン溶液はグローブボックス中の乾燥窒素雰囲気においてDEZの17.017%を50ccビーカーに採取し、トルエンで希釈し50ccの溶液を得、これをトルエンの400ccを含む目盛付き1Lシリンドラーに移した。ビーカーをトルエンの50ccで3回(全部で150cc)すすぎ、これをシリンドラーに加えた。TEBの1.936gを50ccビーカーに採取し、トルエンに溶かし溶液の50ccを得、これをまたシリンドラーに加えた。ビーカーをトルエンの50ccで3回(全部で150cc)すすぎ、これをシリンドラーに加えた。シリンドラー中の溶液の容積をトルエンで1000ccとし、攪拌によって充分に混合した後、溶液を半ガロンの狭い首の瓶に注ぎ入れた。追加のトルエン100ccを加え、瓶を密閉し、溶液が確かに均一になるように振盪した。つぎに溶液の100ccを分析用に取り出した。

分析結果に基づいて、残留する溶液の1ccが3.2/1のモル比を持つZnO/B₂O₃の0.1%水溶液に相当する1.53

%のZnOと0.42%のB₂O₃の当量を含むことが見出された。つぎにこの溶液はドライボックス中の乾燥に行えられた。

この実験例に使用されたチタン酸バリウムは三井のFuji Titaniumから入手した。それは「jet milled BPBT-I lot 50994」と呼ばれた。電子顕微鏡では多元的な、アブミクロンの不規則な粒子からなることを示していた。Sedigraphによる平均の粒度は0.72ミクロンであり、そして BET法による表面積は24m²/ccであった。Zetaボランシアル測定法によるA/B比は0.993であり、次元合算量は0.16%で、等電点は4.2であった。

上述のチタン酸バリウムの粉末の200gは110℃で16時間乾燥された。つぎに市販の食品加工装置(混合)のRobot-coupe Model R-2に移し、装置の運転と共に、水2ccが徐々に加えられた。粉末を通じての水分分布の均一性を確かめるために、粉末の5個の少量の無作為のはねを取り、秤量し、ついで110℃で16時間、真空オーブンで加熱して乾燥した。つぎに重量減少を測定し、試料の%として表した。平均の重量減少は0.54%であり、試料のグループ内の範囲は+0.14%であることが見出され、これは水分が粉末粒子の表面上に良好に分布していることを示した。つぎに加水された粉末を半ガロンの広口瓶中に入れ、ドライボックス中に貯えられた。

前に製造されたDEZ/TEBの1cc溶液をチタン酸バリウムを含む瓶に注ぎ入れた。瓶を密閉し、くるくると16時

間混ぜし、内容物を完全にスラリーにすることを確かめた。つぎにスラリー500ccを等しく3つの200cc遠心分離瓶の間に分離し、Sorvall centrifugeを用い4000rpsで遠心分離し固体を分離した。上澄液を分析し、0.000%のZnOと0.062%B₂O₃の当量を含むことを見出した。生成物は0.996のBa/Ti比を有することが見出され、コーティングは2.9/lのZnO/B₂O₃のモル比に相当する0.660%ZnOと0.195%B₂O₃に当量であった。

つぎに被覆された粉末を400℃で2時間焼成し、残留有機物を取り出し、ついで慣用のチタン酸バリウム調節剤、12.5%のジルコン酸鉄、4.26%のニオブ酸亜鉛バリウム、および0.14%の炭酸マンガンと配合し、50.0gの1パッチを製造した。

配合を000サイズミル中で結合剣ミックスの33.0gを用いて5時間、ボールミル粉砕を行った。結合剣ミックスはDu Pont 5200アクリル系結合剣28.3% (メチルエチルケトンMEK中脂質の30%溶液)、可塑剣(タル酸ブチルベンジル)2.0%、イソプロピルアルコール中ポリバル(Hercules, Inc. 社)溶液の1.5%、および1.1.1-トリクロロエタン溶液の68.2%からなっていた。余分の剣剣3.0gを加え、ついでグリーンテープを形成するために鋼筆のドクターブレード方法を用いポリプロピレンキャリヤー上に成形した。

乾燥されたときのテープは23ミクロンの厚さであった。それをキャリヤーから取り除き、切片にカットし、つい

で電極パターンを70%銀-30%パラジウム金属(例えば、Du Pont 4803D)の複層コンデンサー電極ペーストを用いて、その上にスクリーン印刷した。強度を増すため、多層を底部上および顶部上に8個の被覆層を有する5層の能動誘電体層(6電極)で構成した。つぎに複層品を個別のコンデンサーにカットした(Electrical Industries Association standard 1209の大きさ)。

つぎに新しい複層コンデンサーを徐々に750℃に加熱し、有機結合剤を除去した。ついでそれらを1100℃で2.5時間焼成し、セラミックを緻密なモノリシック構造に焼結した。電極端部には終端ペースト(Du Pont 4506)でコンデンサーの端部をコーティングすること、および750℃で15分間焼成することを適用した。24時間エージングした後、コンデンサーの試験の用意は整った。すぐれた電気的成績が得られた。平均の誘電率は10.500であり、誘電損失率は1ボルトで測定して1.8%であり、そして絶縁抵抗は100.000オーム・ファラッドを超えた非常に高い数値であった。コンデンサーの断面寸法は21ミクロンの誘電体の厚さを有する各々の層を持つ非常に緻密な複層構造であることが確認された。

実験例 2

実験例1に用いられたチタン酸バリウムの代わりにチタン酸鉄/タンゲステン酸鉄マグネシウム粉末(PL802、Du Pontから入手した市販誘電材料)を使用し、実験例1の操作を続けて行った。生成物の粉末を分析し、4.27/l

の亞鉛／ホウ素の比においてホウ酸亞鉛3.2%のニーティングを有することがわかった。

実施例1に記述された操作を用い、被覆された粉末の100gを結合鋼ミックスの66gと配合してグリーンテープを作った。つぎに接着コンデンサーを実施例1に記述したように作製した。これらを350°Cの温度で2.5時間焼成した。その後、コンデンサーは過熱化し、そして2000に近い測定値、3.3%の測定損失および10,000オーム・ファラッドの絶縁抵抗を有していた。測定体の厚さは18ミクロンであった。

実施例 3

本実施例で使用されたチタン酸バリウムは0.994のA/B比を有する実験用高純度のチタン酸バリウムであった。BET法による表面積は $54\text{m}^2/\text{cc}$ であり、Xirotrac分析による平均の粒度は410ナノメーターであった。この粉末は実施例1におけるチタン酸バリウムの代わりに使用されたが、行われた操作は同一であった。被覆された粉末は分析され、そしてそのニーティングは2.42/1の亞鉛／ホウ素比を有するホウ酸亞鉛の0.88%を含有していた。

つぎに被覆された粉末を400°Cで2時間加熱し、残留の有機物を除去した。この軽く焼成された粉末の41.63部、ニオブ酸バリウム亞鉛の2.13部および炭酸マンガンの0.075部と一緒に配合し、テープと接着コンデンサーを実施例1に記述したように作製した。焼結されたコンデンサーは開口化しており、約9,500~11,400の範囲の

測定値、1.5%の測定損失および20,000オーム・ファラッドより大きい絶縁抵抗を有していた。コンデンサーの厚さは測定値はさきの値が23ミクロンの測定体の厚さを有する過ぎて均一な物理的構造を持つことを確認した。

実施例 4~7

これらの実施例の生成物はすべてホウ酸亞鉛ニーティングのための表面加水分解法によって作られた。従って行なわれた操作は実施例1に記述されたものであった。使用された基体、基体の表面加水分解を達成するために加えられた水量、先駆物質トルエン溶液の組成物および被覆された生成物は表1に示される。

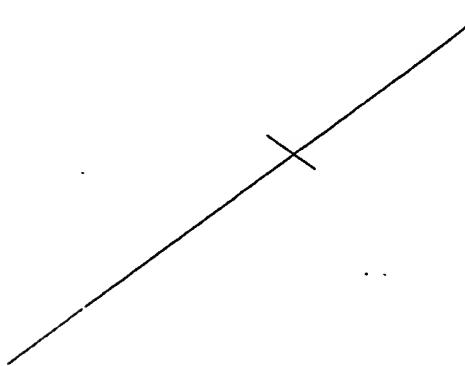


表 1

表面加水分解によるホウ酸亞鉛コーティング

実施例 番号	基体のタイプ	量(g)	水(g)	ZnO/B ₂ O ₃ 、先駆物質(a) (%)	モル比
4	BaTiO ₃ (b)	250	8.11	4.5	2.5/1
5	SiO ₂ (c)	110	1.1	1.0	3.0/1
6	SiO ₂ (c)	110	1.1	5.0	3.0/1
7	PL802(d)	650	9.76	2.5	2.5/1

実施例 番号	ZnO/B ₂ O ₃ (%)	コーティング モル比	生成物回収量 (g)
4	3.92	2.5/1	261
5	0.94	2.8/1	48
6	3.85	3.89/1	50.1
7	1.44	2.9/1	608

- (a) トルエン中の先駆物質浴液。
- (b) 実施例1で使用されたのと同じ原料。
- (c) オルトケイ酸テトラニチル(TEOS)の加水分解で製造されたSiO₂、最小球。均一な直径、450~475ナノメートーの一側面な小球。表面積 = 2.9%
- (d) Du Pont社のPL802はチタン酸鉄とタンゲステン酸鉄マグネシウムの混合物である。

実施例 8

本実施例は、複数限界より下で配合することによるホウ酸亞鉛で被覆されたチタン酸バリウムの製造法を記述している。

4.036%のB₂O₃の当量を含む四ホウ酸アンモニウム(ATB)の浴液を、Pfaltze Bauer社によって供給された

(NH₄)₂B₁₀O₁₈の44gを脱イオン水の500ml中に溶解し、14.5%水酸化アンモニウムでpH 9.8に調節し、そして最終容積を脱イオン水で600mlとすることで製造した。

7.555%のZnOの当量を含む硝酸亞鉛(ZnO)の浴液を、J.T. Baker社によって供給された試薬級のZn(NO₃)₂·6H₂Oの170.7gを脱イオン水の500ml中に溶解し、最終容積を脱イオン水で600mlに調整することで製造した。

実施例3に使用されたチタン酸バリウムの粉末を真空オープン中で110°Cで2時間加熱し、水分除去による重量減少を測定した。3個の試料が粉末の201.3gで無水のチタン酸バリウムの200gを含むするような0.8587%の平均の重量減少を示した。

受入れたチタン酸バリウムの201.3gを市販の食品加工装置に仕込んだ。装置のブレードを1725rpmで運転し、前に作製したATB浴液の11.1mlを食品加工装置のボウルにMasterflex(R)ターピンポンプを用いて6.1ml/分の速度で注入した。つぎに前に作製したZnO浴液の20.2mlを同じ型のポンプを用いて同じ供給速度で加入了。加入了する間に少量の3個の試料(I)を取り出し、真空オープン中で110°Cにおいて15時間乾燥し、ZnOとしての亞鉛、およびB₂O₃としてのホウ素を分析した。混合物のpHをアンモニア水浴液を加えて8.5に調節し、粉末が乾燥しているように見え、自由流动化するまで加工装置のボウルを室温でバージし、ブレードを1725rpmで運転して運転した。再び3個の少量の試料(II)を取り出し、乾燥し、以前の上

うに分析した。

粉末を食品加工装置ボウルから取り出し、真空オーブン中で110℃において16時間乾燥した。3組の少量の試料(Ⅲ)を分析のために取出した。食品加工装置のボウルを焼イオン水の250mlまで洗浄した。合した洗液を遠心分離に付し、若干の固体を除き、上澄液の試料(IV)を分析した。

チタン酸バリウム粉末201.3gの3つの試料は上述のようにホウ酸亜鉛で被覆されていた。A、BおよびCとして認定された中間生成物および最終生成物として得られた各々の場合における3組の試料の平均値に基づいた分析結果を表2に示す。

表 2

分析結果

	A		B		C	
	% B ₂ O ₃	% ZnO	% B ₂ O ₃	% ZnO	% B ₂ O ₃	% ZnO
I	0.205	0.663	0.197	0.725	0.170	0.765
II	0.210	0.652	0.197	0.690	0.200	0.723
III	0.210	0.645	0.200	0.665	0.190	0.705
IV (a)	0.001	0.002	0.002	0.001	0.001	0.001

ZnO/B₂O₃
重中 2.63/1 2.84/1 3.17/1

(a) これらの試料に対する2回の平均。

ZnOとB₂O₃のはんのわずかの残存量が洗浄上澄液に見出されたが、これは事実上全ての融剤成分がチタン酸バリウム上に残留していることを示す。3組の試料、A、

B₂O₃モル比に相当する2.105%のZnOと0.825%のB₂O₃を含むコーティングを有していた。

実施例 10

本発明は表面技術形成法によってチタン酸バリウムにホウ酸亜鉛を被覆する製造法を記述している。

0.333%のB₂O₃と1.167%のZnOの当量をそれぞれ含むATBとZnOの浴液を実施例8に記述したように作製した。

焼イオンの250mlと一緒に、実施例1で使用されたチタン酸バリウムの100gを攪拌機、自動pHコントローラーおよび加熱マントルを備えた2500ml丸底フラスコに仕込んだ。攪拌されたスラリーを60℃に加熱し、そしてpHを希望またはアンモニアを用いて7.0に調節した。ATB浴液の100mlを計量型ポンプを用いて1.8ml/分でポンプ送入した。少量の試料を取り出し、B₂O₃としてのホウ素について分析した。つぎにATBの浴液67.7mlとZnO浴液の67.7ml同一の制御ポンプを用いて同時に1.0ml/minでポンプ送入した。添加が終了したとき攪拌されたスラリーはpHを7.0に維持しながら60℃で1時間攪拌しながら熟成された。ついでスラリーを室温まで冷却させた。

スラリーをSorvall遠心分離機に移し、固体を4000rpmで分離した。pHを7.0に調節した焼イオンの100ml中で再スラリー化することによって固体を3回洗浄し、そして再遠心分離に付し、固体を分離した。最初の遠心分離の上澄液と洗浄液の上澄液を分析した。

固体を真空オーブン中で110℃において16時間乾燥し、

B₂O₃およびZnOは合一にされ、一緒に混合され0.371%のZnO/3.0%のモル比に相当する0.671%のZnOと0.200%B₂O₃を含むコーティングを持つ生成物を得た。

混合された生成物の試料は実施例1に記述されたように複層コンデンサーを作製するのに使用された。組成物を1100℃で過度なモノリシック構造に容易に焼結した。それから形成されたコンデンサーが優れた電気的特性を有することが見出された。

実施例 9

本実施例は活性限界より下で混合することによって三としてチタン酸鉄とタンクステン酸鉄マグネシウムからなる誘電体であるDu Pont PL802にホウ酸亜鉛を被覆する製造法を記述している。

3.84%のB₂O₃と20.75%のZnOの当量をそれぞれ含むATBとZnO浴液を実施例8に記述したように作製した。

実施例6に使用されたような市販の食品加工装置中のDu Pont PL802粉末の500gに実施例8に記述されたようにATB浴液の81.5mlを6ml/分の速度で加えた。これに続いて同じ供給速度でZnO浴液の60mlを加えた。pHはアンモニア水浴液を加えて8.5に調節した。試料を工程の各段階で取り出し、実施例6におけるように分析した。生成物を室温下に、そして最後に真空オーブン中で110℃において16時間乾燥した。

分析値は事実上全ての融剤成分がPL802粉末上に残留していることを示した。最終の生成物は2.18/1のZnO/

そして分析した。

実施例1に記述したように、この生成物の試料を使用し複層コンデンサーを作製した。組成物は1100℃で過度なモノリシック構造に容易に焼結された。コンデンサーはすぐれた電気的特性を示した。

電子装置用の複層セラミック構造を作製するための改良されたセラミック焼成体組成物およびかかる焼成物の焼結性の向上のための方針にかかり、ホウ酸亜鉛をベースとする焼結用助剤を組成物全般にわたって均一に分散するように改良することで低溫の焼成温度におけるこのような組成物の焼結性を向上させたものである。

CLASSIFICATION OF THIS DOCUMENT		REF ID: ACP1/00397
IPC(S): GAB 35/46		
DATE: APR/1/89		
FILED NUMBER:		
SEARCHED _____		
INDEXED _____		
SERIALIZED _____		
FILED _____		
US : 501/134,135,136,137,138,139,154		
DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT		
SEARCHED _____ INDEXED _____ SERIALIZED _____ FILED _____		
Y	U.S. A. 4,845,062 (SLRN) 04 July 1989 See column 3, lines 20-37.	1,2,6-15
Y	U.S. A. 4,879,251 (SLRN) 07 November 1989 See example 1.	1,2,6-15
A	(U.S. A. 4,640,905 (SLRN) 03 February 1987 See column 4, line 64 thru column 5, Line 5.	1
<ul style="list-style-type: none"> * General description of basic environment; * Any document outlining the general state of the art, prior to the consideration of the specific invention; * Any document containing information on which the invention has been based; * Any document which may disclose an embodiment or mode of operation of the invention or of a part thereof, or which discloses a principle or method of construction of the invention; * Any document relating to an oral disclosure, oral communication or publication, prior to the filing date of the application; * Any document published prior to the filing date of the application, having been filed in the United States Patent Office; 		
<ul style="list-style-type: none"> * Any document illustrating the manner of carrying out the invention, or any document which discloses a principle or method of operation of the invention or of a part thereof; * Any document relating to an oral disclosure, oral communication or publication, prior to the filing date of the application, having been filed in the United States Patent Office; * Any document illustrating the manner of carrying out the invention, or any document which discloses a principle or method of operation of the invention or of a part thereof; 		
14. CERTIFICATION		
Date of the above Completion of the International Search		
01 APRIL 1991		03 MAY 1991
International Searching Authority		
International Preliminary Examining Authority		
ISA/US	Signature of the International Preliminary Examining Authority <i>E. L. P. Reina</i> CRISTOBAL CALVO	

第1頁の続き

⑤ Int. Cl. 5

H 01 B 3/00

識別記号 厅内整理番号

H 9059-5G

④発明者 バーン, イーアン

アメリカ合衆国デラウェア州 19707. ホッケシン、ビア ソンド
ライブ9